

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-056707

(43)Date of publication of application : 03.03.1989

(51)Int.Cl.

C08F 8/44

(21)Application number : 62-213753

(71)Applicant : SEKISUI PLASTICS CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1987

(72)Inventor : ISOMI KOICHI

## (54) PRODUCTION OF WATER-ABSORPTIVE RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain the titled resin outstanding in water-absorption characteristics and gel strength, useful as e.g. sanitary articles, by treating powdery water-absorptive resin using each specific aluminum compound and crosslinking agent in the presence of a polyhydric alcohol and water.

CONSTITUTION: The objective resin can be obtained by treating, in the presence of a polyhydric alcohol (e.g. ethylene glycol, propanediol, hexanetriol) and water, powdery water-absorptive resin carrying carboxyl or carboxylate group (e.g. polyacrylic acid, copolymer from acrylic acid and acrylic acid salt) using an aluminum compound reactive with said water-absorptive resin (e.g. aluminum hydroxide gel formed by reaction between an aluminum salt and aluminate) and a crosslinking agent having two or more functional groups reactive with said resin (e.g. ethylene glycol diglycidyl ether).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**Japanese Unexamined Patent Publication  
No. 56707/1989 (Tokukaisho 64-56707)**

**A. Relevance of the Above-identified Document**

The following is an English translation of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

**B. Translation of the Document**

See also the attached English Abstract.

**1. TITLE OF THE INVENTION**

METHOD FOR PRODUCING WATER ABSORBENT  
RESIN

**2. CLAIMS**

**[CLAIM 1]**

A method for producing water absorbent resin, comprising a step of processing powdery water absorbent resin including a carboxyl group or a carboxylate group, said step being performed by using an aluminum compound capable of reacting with the water absorbent resin and a cross-linking agent including two or more functional groups capable of reacting with the water absorbent resin, in a presence of polyvalent alcohol and water.

[CLAIM 2]

The method as set forth in claim 1, wherein the water absorbent resin is polyacrylic acid water absorbent resin.

[CLAIM 3]

The method as set forth in claim 2, wherein the polyacrylic acid water absorbent resin is a polymer including, in a main chain, a monomer unit of acrylic acid or acrylic acid alkaline metal salt.

[CLAIM 4]

The method as set forth in claim 1, wherein the aluminum compound is aluminum hydroxide.

[CLAIM 5]

The method as set forth in claim 4, wherein the aluminum hydroxide is aluminum hydroxide gel obtained by reacting aluminum salt with aluminate or reacting aluminum salt with alkaline metal hydroxide.

[CLAIM 6]

The method as set forth in claim 1, wherein the cross-linking agent is an epoxy compound.

3. DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

## [INDUSTRIAL APPLICABILITY]

The present invention relates to a method for producing water absorbent resin. Particularly, the present invention relates to a method for producing water absorbent resin, which method is capable of efficiently producing water absorbent resin which is splendid in water absorption characteristics and gel strength.

## [PRIOR ARTS AND PROBLEMS TO BE SOLVED]

Recently, in the fields of sanitary goods, medicines, cosmetics, agriculture, foods, civil engineering and construction, utensils, and the like, water absorbent resin capable of absorbing a large amount of water is used for a water absorbing agent and a water retaining agent. Examples of such water absorbent resin include cross-linked polyethylene oxide, cross-linked polyvinyl alcohol, cross-linked polyacrylic acid and its salt, cellulose-acrylic acid graft copolymer and its salt, hydrolyzed starch-acrylonitrile graft copolymer, and the like. Further, in order to increase gel strength and water retaining capacity after the water absorbent resin absorbs water, there is an attempt in which acrylic acid or acrylic acid alkaline metal salt is copolymerized with a cross-linking monomer capable of copolymerizing with the monomer, thereby producing water absorbent resin having large gel strength. However, a reactivity ratio of each of acrylic acid monomers to the cross-linking monomer

varies depending on pH and the like of a reaction system, there is difficulty in copolymerizing both monomers. Further, in order to obtain water absorbent resin having even composition and cross-linking density or to reduce residual monomer density, it is necessary to exactly adjust temperature, pH and the like of the reaction system, with a result that it is difficult to enhance productivity. Further, in a case of drying and pulverizing thus obtained hydrous gel so as to produce powdery water absorbent resin, the hydrous gel is splendid in hydrophilicity and water retaining capacity and is cross-linked, with a result that it is difficult to desorb water. Therefore, a large amount of heat is necessary in drying, which is uneconomic. Further, according to the foregoing method, gel strength of the water absorbent resin is determined by degree of cross-linking of the cross-linking monomer. Therefore, in a case where resin having low gel strength is obtained, it is difficult to enhance the gel strength and the water retaining capacity of the water absorbent resin.

Further, the acid water absorbent resin has such a problem that: although the acid water absorbent resin is used in a powdery form so that absorbing speed is increased, aggregation of powder ("fish eye") occurs in absorbing water and an area contacting with water is reduced, with a result that it is impossible to exert water absorbent ability proper to the water absorbent resin.

In order to solve the problem, there is a method in which: powdery polyacrylic acid water absorbent resin is dispersed in a mixture solution of water and a hydrophilic organic solution such as methanol and is cross-linked by using a cross-linking agent such as ethyleneglycol diglicidylether (see Tokukaisho 57-44627). Further, in order to solve the problem, there is water absorbent resin obtained by cross-linking powdery water absorbent resin including a carboxyl group by using a cross-linking agent such as a polyvalent glycidylether compound (see Tokukaisho 59-189103).

However, according to the above method, a large amount of an organic solvent such as methanol is used and accordingly it is necessary to remove a large amount of the solvent after cross-linking, which is uneconomic. Further, because the organic solvent is used, it is difficult to perform industrially safe production and cost is increased.

Further, according to the above water absorbent resin, because a little amount of a cross-linking agent is directly added to powdery water absorbent resin and the like, it is difficult to distribute the cross-linking agent evenly on a whole surface of the powdery water absorbent resin. As a result, some portions are cross-linked too much and some portions are cross-linked too little, and "fish eye" is likely to occur in absorbing water and

accordingly sufficient water absorption characteristics are not realized.

Further, in order to enhance water absorbent ability and to reduce variation per day or a change in water absorption characteristics and the like caused by repeated use, there is a method in which hydrous water absorbent resin having a carboxyl group is cross-linked by using polyglycidylether compound (see Tokukaisho 62-50305).

However, with the above method, it is necessary to adjust water content of the water absorbent resin so that the water content is within a predetermined range and it is industrially difficult to cause a predetermined amount of water to be evenly included in the water absorbent resin. Further, because the water absorbent resin includes water, aggregation of the water absorbent resin is likely to occur when cross-linking is performed. As a result, it is impossible to perform even cross-linking and it is difficult to efficiently obtain the water absorbent resin. Further, in order to adjust the water content so that the water content is within a predetermined range, it is necessary not only to adopt reversed-phase suspension polymerization using an organic solvent but also to remove the used organic solvent, which is uneconomic.

#### [OBJECT OF THE INVENTION]

The present invention was made in view of the foregoing problems, and its object is to provide a method

for producing water absorbent resin, which method allows powdery water absorbent resin to be evenly cross-linked and to be free from aggregation in the cross-linking without using an organic solvent such as lower alcohol, and which method allows for efficient and low-cost production of water absorbent resin which is splendid in water absorption characteristics (e.g. absorption speed and absorption amount), gel strength after absorbing water, water retaining ability, and the like, and which is free from "fish eye" while used, by processing water absorbent resin having insufficient water absorption characteristics and the like.

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

In order to solve the problems, a method according to the present invention for producing water absorbent resin includes a step of processing powdery water absorbent resin including a carboxyl group and a carboxylate group, said step being performed by using an aluminum compound capable of reacting with the water absorbent resin and a cross-linking agent including two or more functional groups capable of reacting with the water absorbent resin, in a presence of polyvalent alcohol and water. After the above processing, remaining water is removed by means such as heating and the water absorbent resin is preferably used in a powdery form.

The following details the present invention.



The water absorbent resin used in the present invention should be a polymer including a carboxyl group and/or a carboxylate group, such as a hydrolyzed starch-acrylonitrile graft polymer, a partially neutralized starch-acrylic acid graft polymer, a saponified vinyl acetate-acrylic acid ester copolymer, carboxyl methylcellulose, isobutylene-maleic anhydride copolymer, partially neutralized polyacrylic acid, and cross-linked polymers thereof. Among the water absorbent resins, polyacrylic acid water absorbent resin constituted of a polymer or copolymer having a monomer unit of acrylic acid or acrylic acid salt in a main chain is particularly preferable.

Examples of the polyacrylic acid polymer constituted of a polymer or copolymer having a monomer unit of acrylic acid or acrylic acid salt in a main chain include polyacrylic acid, polyacrylic acid salt, an acrylic acid-acrylic acid salt copolymer, and the like. Examples of salt of the acrylic acid salt and the polyacrylic acid salt include alkaline metal salt such as sodium salt, potassium salt, and lithium salt, and organic base salt such as ammonium salt, triethylamine salt, and pyridine salt.

In order to reform such characteristics as hydrophilicity, these polymers may be copolymerized with acrylamide, N-vinyl pyrrolidone, 2-hydroxyethyl

methacrylate and the like according to necessity. Further, it is preferable that the polymers are cross-linked. In producing the cross-linked polymers, known cross-linking means is applicable. Examples of the production of the cross-linked polymers include: self-cross-linking by heating a self-cross-linking polymer that is copolymerized with a cross-linking monomer such as N-methylol acrylamide; usage of a medium having an oxidative character such as potassium persulfate; and adding, in polymerization, a cross-linking agent having two or more polymerizable unsaturated bonds such as N. N'-methylene bisacrylamide and ethylene glycol diacrylate.

The polymers are produced by adding, according to necessity, other copolymerized monomer and the cross-linking agent to a solution of normal acrylic acid and/or acrylic acid salt and then polymerizing the solution. After polymerization, the solution is dried and becomes block-shaped. The block-shaped polymer is pulverized by a pulverizer so as to have a suitable particle size. The particle size ranges preferably from 5 to 400 mesh, and more preferably from 10 to 200 mesh on the basis of a Tyler standard sieve. Note that when emulsion polymerization or suspension polymerization is carried out, a small-ball-shaped polymer is obtained, which may be further pulverized.

Examples of polyvalent alcohol used in the present

invention include diol such as ethylene glycol, 1.2-propanediol, 1.3-propanediol, butanediol (e.g. 1.2-butanediol, 1.3-butanediol, 1.4-butanediol, and 2.3-butanediol), pentanediol, (e.g. 1.5-pentanediol, 1.3-pentanediol, and 2.3-pentanediol), hexanediol (e.g. 1.6-hexanediol and 2.5-hexanediol), 2-methyl-2.4-pentanediol, and 2-methyl-2.3-butanediol; triol such as glycerin, trimethylolpropane, hexanetriol (e.g. 1.2.6-hexanetriol and 1.3.5-hexanetriol), and triethanolamine; tetraol such as pentaerythritol and diglycerin; pentaol such as glucose and furanose; hexaol such as sorbitol and mannitol; octaol such as sucrose; a compound obtained by adding lower alkyleneoxide additive to the above compound; and a copolymer of lower alkyleneoxide. Two or more kinds of these polyvalent alcohols may be mixed.

An example of the lower alkyleneoxide is alkyleneoxide containing 2 to 4 carbon atoms, such as ethylene oxide (referred to as EO hereinafter), propylene oxide (referred to as PO hereinafter), and butylene oxide. Examples of the polyvalent alcohols to which the lower alkyleneoxide is added include diethyleneglycol, triethyleneglycol, polyethyleneglycol (whose average molecular weight (referred to as MW hereinafter): 200, 300, 400, 600, 1000, 2000, 6000, and the like), dipropylene glycol, tripropylene glycol, polypropylene glycol (MW: 200,

400, 1000, 2000, 4000, and the like), glycerin-EO additive (MW: 400, 600, 1000, 3000, 4000, and the like), glycerin-PO additive (MW: 400, 600, 1000, 3000, 4000, and the like), glycerin-EO(50)/PO(50) random additive (MW: 2600 and the like), glycerin-PO(80)-EO(20) block additive (MW: 3000 and the like), trimethylolpropane-EO additive, trimethylolpropane-PO additive, pentaerythritol-EO additive, pentaerythritol-PO additive, and sorbitol-EO additive. Examples of the copolymer of lower alkyleneoxide include a random copolymer and a block copolymer such as polypropyleneglycol-EO additive (MW: 2400, 3100, 4000, and the like).

Note that: in the compound, glycerin-EO(50)/PO(50) random additive is a compound obtained by reacting a mixture of EO 50 wt% and PO 50 wt% (each wt% is all alkyleneoxide standard) with glycerin and randomly adding the reacted mixture to the glycerin. Glycerin-PO(80)-EO(20) block additive is a compound obtained by adding, to glycerin, PO 80 wt% and then EO 20 wt% (each wt% is all alkyleneoxide standard).

Preferable examples of the polyvalent alcohol include ethyleneglycol, propanediol, butanediol, pentandiol, hexanediol, 2-methyl-2,4-pentandiol, hexanetriol, glycerin, pentaerythritol, sorbitol, polyethyleneglycol, polypropyleneglycol, glycerin-EO additive, glycerin-PO additive, pentaerythritol-EO additive, pentaerythritol-PO

additive, and sorbitol-EO additive. Further preferable examples of the polyvalent alcohol include ethyleneglycol, propanediol, butanediol, pentandiol, hexanediol, 2-methyl-2,4-pentanediol, hexanetriol, and polyethyleneglycol.

An amount of the polyvalent alcohol to be added to the water absorbent resin ranges from 0.01 to 50 wt%, preferably 0.1 to 20 wt%, and further preferably 1 to 10 wt%. When the amount is less than 0.01 wt%, the addition has no effect. When the amount is more than 50 wt%, the addition results in decrease in a water absorption ability or in decrease in fluidity of powder, which is not preferable.

Note that the water absorbent resin obtained by using the polyvalent alcohol without any addition of the lower alkyleneoxide has splendid fluidity of powdery water absorbent resin before absorbing water.

Further, water used together with the polyvalent alcohol is not particularly limited. Examples of the water include ion-exchange water, distilled water, and tap water. An amount of the water to be used should be one sufficient to dissolve or disperse aluminum compound. Normally, the amount ranges from 1 to 10 times, preferably from 1 to 8 times, further preferably from 2 to 6 times as large as the aluminum compound (weight).

Further, the aluminum compound should be an

aluminum compound capable of reacting with a carboxyl group or a carboxylate group of the water absorbent resin. The aluminum compound serves as a cross-linking agent on a surface of the water absorbent resin. Examples of the aluminum compound include aluminum salt such as aluminum chloride, aluminum nitrate, aluminum sulfate, aluminum phosphate, and aluminum acetate; aluminum hydroxide; aluminum alkoxide such as aluminum isopropoxide, aluminum ethoxide, and aluminum-tributoxide. Two or more kinds of the aluminum compound may be mixed. When the aluminum compound is used for cross-linking reaction in a form of aluminum hydroxide sol, particularly in a form of aluminum hydroxide gel right after precipitation, it is possible to obtain high reactivity and to enhance gel strength without widely damaging absorbency. Further, unnecessary residue does not occur. The form of sol or gel is preferably obtained through reaction between aluminum salt and aluminate or between aluminum salt and alkaline metal hydroxide.

An amount of the aluminum compound used with respect to the water absorbent resin ranges from 0.1 to 40 wt%, preferably from 0.2 to 20 wt%, and further preferably from 0.25 to 10 wt%. When the amount of the aluminum compound is less than 0.1 wt%, cross-linking is insufficient and accordingly it is impossible to prevent

"fish eye" and the like. Further, when the amount of the aluminum compound is more than 40 wt%, cross-linking on a surface of the water absorbent resin becomes excessive, so that absorption amount drops.

Further, the cross-linking agent having two or more functional groups capable of reacting with the water absorbent resin should be one capable of reacting with a carboxyl group and/or carboxylate group of the water absorbent resin. Examples of the cross-linking agent include an aldehyde compound such as glutaraldehyde and glyoxal; an isocyanate compound such as 2,4-tolynene diisocyanate and methylenedisocyanate; a haloepoxy compound such as epichlorohydrin and epibromohydrin, an epoxy compound such as etyleneglycol diglycidylether, diethyleneglycol diglycidylether, polyethyleneglycol diglycidylether, propyleneglycol diglycidylether, dipropyleneglycol diglycidylether, polypropyleneglycol diglycidylether, glycerin diglycidylether, polyglycerin polyglycidylether, and pentaerythritol polyglycidylether. Among the cross-linking agents, the epoxy compound is preferable in terms of reactivity and the like.

A suitable amount of the cross-linking agent is used according to a requested water absorbent characteristics, gel strength and the like. The amount of the cross-linking agent with respect to 100 wt% of the water absorbent

resin ranges from 0.01 to 10 wt%, preferably from 0.05 to 5 wt%. When the amount of the cross-linking agent is less than 0.01 wt%, there is no significant effect of cross-linking and besides the powdery water absorbent resin aggregates and becomes a block in cross-linking, so that it is difficult to cross-link evenly. Further, when the amount of the cross-linking agent is more than 10 wt%, cross-linking density increases and accordingly water absorbency drops.

A method according to the present invention for producing water absorbent resin includes a step of processing powdery water absorbent resin including a carboxyl group and a carboxylate group, the step being performed by using an aluminum compound capable of reacting with the water absorbent resin and a cross-linking agent including two or more functional groups capable of reacting with the water absorbent resin, in a presence of polyvalent alcohol and water. To be specific, for example, the step is performed by mixing the powdery water absorbent resin with the aluminum compound and the cross-linking agent in the presence of polyvalent alcohol and water and drying the mixed powdery water absorbent resin. For example, the resin is added to a mixer, a solution in which desired amounts of the polyvalent alcohol, the aluminum compound and the cross-linking agent have been dissolved or dispersed in



water is added or sprayed to the mixer while stirring the resin, and the resin is fully mixed and then dried by a dryer, thereby obtaining the water absorbent resin. Further, the method may be arranged so that: water solutions or dispersion liquids of the polyvalent alcohol, the aluminum compound, and the cross-linking agent, respectively, are produced and the solutions or dispersion liquids are added to the resin at the same time or in a suitable order.

The mixing means is not particularly limited. The mixing means may be a conventional mixer such as a nauta mixer, a ribbon blender, a conical blender, a Henschel mixer, and a mortar.

After the process is carried out, remaining water is removed by means such as a heat dryer. However, polyvalent alcohol being a high boiling component remains in the water absorbent resin.

In the process, cross-linking reaction temperature of the aluminum compound is not particularly limited. The temperature ranges normally from room temperature to 100°C, preferably from room temperature to 60°C. Reaction time ranges from 1 to 120 minutes, preferably from 2 to 30 minutes. Further, cross-linking of the water absorbent resin by the cross-linking agent can be carried out at suitable temperature according to the kind of the cross-linking agent, a desired water absorbent

characteristic, gel strength and the like. In a case of an aldehyde compound, the temperature ranges normally from 50 to 250°C, preferably from 70 to 200°C. In a case of an isocyanate compound, the temperature ranges from 0 to 200°C, preferably from room temperature to 150°C. In a case of a haloepoxy compound, the temperature ranges from 30 to 200°C, preferably from 50 to 150°C. In a case of an epoxy compound, the temperature ranges from 50 to 250°C, preferably from 70 to 200°C.

Further, drying is carried out by using a conventional dryer such as a drying oven and a reduced pressure dryer, at room temperature to 150°C, preferably at 70 to 120°C. Note that the drying step and the cross-linking step may be carried out simultaneously at a temperature suitable for the cross-linking reaction. Further, calcium chloride, zinc nitrate and the like may be added so that fluidity, a cross-linking characteristic and the like in mixing are improved.

When the process is performed by using the aluminum compound in the presence of the polyvalent alcohol and water without using the cross-linking agent, water absorbent resin which is splendid in water absorbent characteristics such as absorbing speed and absorbing amount can be obtained. However, the obtained water absorbent resin does not have sufficient gel strength and water retaining capacity after absorbing water.

Further, when cross-linking is performed by using the cross-linking agent in the absence of the polyvalent alcohol and the aluminum compound, the powdery water absorbent resin aggregates and becomes a block in cross-linking, so that it is difficult to perform even cross-linking. On the other hand, when the water absorbent resin is processed by using the aluminum compound and the cross-linking agent in the presence of the polyvalent alcohol and water, the powdery water absorbent resin does not aggregate and become a block in cross-linking, and it is possible to perform even cross-linking. As a result, it is possible to produce the water absorbent resin which is splendid not only in absorbent characteristics such as absorbent speed and absorption amount and in fluidity before absorbing water, but also in gel strength and in water retaining capacity. Further, it is possible to introduce a cross-linking structure afterward to the water absorbent resin through the process without introducing the cross-linking structure beforehand. Therefore, even though the water absorbent resin does not have sufficient gel strength and the like, with the process, it is possible to produce the water absorbent resin which is splendid in the characteristics, particularly in gel strength and water retaining capacity.

Note that preferred embodiments of a method for

producing a process liquid used in the present invention are as follows.

(A) A case where aluminum chloride and alkaline metal salt aluminate such as sodium aluminate are used as the aluminum compound

(1) A predetermined amount of aluminum chloride hexahydrate is added to and dissolved in water while stirring the water.

(2) Next, a predetermined amount of sodium aluminate is gradually added to the water while stirring the water.

(3) The water immediately becomes clouded and aluminum hydroxide is produced. The water temporarily highly increases its viscosity and loses fluidity. However, by continuously stirring the water, the water has fluidity again and becomes a viscous liquid. Normally, it is preferable to stir the water for not less than 20 minutes.

(4) Predetermined amounts of the polyvalent alcohol and the cross-linking agent are added to thus obtained liquid and the liquid is stirred so as to be even, thereby producing a process liquid. Note that the polyvalent alcohol and the cross-linking agent may be added to water beforehand.

(B) A case where aluminum chloride and alkaline metal hydroxide such as sodium hydroxide are used for the aluminum compound

(1) A predetermined amount of sodium hydroxide is

dissolved in water.

(2) Next, a predetermined amount of aluminum chloride hexahydrate is gradually added to the water while stirring the water.

(3) The same processes as (3) and (4) of the above (A) are carried out hereinafter.

With respect to 100 wt% of thus obtained process liquid, the powdery water absorbent resin is used in a range of 100 to 750 wt%, preferably in a range of 150 to 500 wt%. Further, when the process liquid is left at rest, aluminum hydroxide is precipitated and isolated. Therefore, it is preferable to use the process liquid after it is stirred and dispersed.

The water absorbent resin obtained in the method according to the present invention is used in a powdery form. The particle size of the water absorbent resin ranges from approximately 50 to 500 mesh, preferably from 10 to 200 mesh on the basis of a Tyler standard sieve. Further, in the water absorbent resin, a fluidity adjunct such as fine particle silica and talcum powder, an extender, an oxidation inhibitor, a fungicide, a bactericide, a perfumery, a colorant, a deodorant and the like may be included according to necessity.

#### [EFFECTS OF THE INVENTION]

As described above, with the method according to the present invention for producing the water absorbent resin,

the powdery water absorbent resin including a carboxyl group and/or carboxylate group is processed in the absence of the polyvalent alcohol and water, so that the powdery water absorbent resin does not aggregate and become a block in the process and it is possible to perform even cross-linking. As a result, it is possible to produce the water absorbent resin having an excellent absorption ability. To be specific, the water absorbent resin obtained in the method according to the present invention has a high absorption amount and high absorbent speed with respect to not only water but also a solution including salt (liquid excreted from a human body, such as urine or blood) and is capable of speedily absorbing urine, blood, and the like. Further, because the water absorbent resin has remarkably high gel strength after absorption, the water absorbent resin is capable of maintaining water while the water absorbent resin keeps a stabilized form and is splendid in water retaining capacity. Further, because the "fish eye" does not occur in the water absorbent resin in absorption, it is possible to remarkably increase absorbent speed. Further, even though the water absorbent resin does not have sufficient characteristics such as gel strength, with the process, it is possible to remarkably enhance the gel strength.

Further, with the method according to the present invention for producing the water absorbent resin, it is

possible to produce the water absorbent resin having excellent absorption ability and the like effectively and in low cost. Namely, with the method according to the present invention, an organic solvent such as alcohol is not plentifully used in the cross-linking step and accordingly it is unnecessary to retrieve the solvent. Further, by cross-linking using the aluminum compound and the cross-linking agent in the presence of the polyvalent alcohol and water, it is possible to enhance gel strength and the like of the water absorbent resin having insufficient abilities. Therefore, in producing a polymer constituting the water absorbent resin, it is possible not only to adopt a method which allows for higher productivity but also to perform even cross-linking without making a block in cross-linking, which results in reduction of cost. As a result, it is possible to produce the water absorbent resin safely and industrially only with a simple operation.

Because the water absorbent resin obtained in the method according to the present invention has the foregoing advantages, the water absorbent resin is applicable to various purposes. Further, the water absorbent resin has high absorption amount and high absorption speed and is splendid in water retaining capacity and gel strength after absorption. Therefore, the water absorbent resin is applicable to sanitary articles

such as sanitary napkins and paper towels, medical product materials such as water retaining materials for poultices, agricultural materials such as germination assistant agents and water retaining materials for soil, architectural materials such as anti-condensation for interior materials, cosmetic materials such as water retaining materials for cosmetics and perfumes.

[EXAMPLES]

The following explains examples and comparative examples of the present invention. However, the present invention is not limited to these examples. In the examples, % means wt% unless it is clearly expressed that % means other thing.

Further, performance test of the water absorbent resin was performed with the following methods.

a) Measurement of absorption amount

A sample (Xg) was placed in a pleated commercial coffee filter and soaked in 0.9% saline solution for a predetermined time and then weight (Yg) of the sample, which includes weight of the coffee filter, was measured. On the other hand, weight of a coffee filter having absorbed water had been measured beforehand. Absorption amount (times) was obtained from the equation indicated below.

$$\text{absorption amount (times)} = (Y - Z) / X$$

b) Measurement of gel strength



97. 5g of 0.9% saline was put in a beaker (200ml). While the 0.9% saline was stirred by a magnetic stirrer, 2.5g of the water absorbent resin was added to the saline and gelatinized. Thus obtained gel was left for 24 hours. After that, JIS standard steel balls for ball bearings, whose diameters are  $3/16$  inch,  $3/16+1/16$  inch,  $3/16+1/16+1/16$  inch, ... (i.e., by every  $1/16$  inch) were serially placed on a surface of gel. This placement continued till one of the balls precipitated into gel. Note that the ball which did not precipitate was removed and then next ball was placed. In this way, maximum diameter of the ball which did not precipitate was regarded as gel strength.

#### Preparation of water absorbent resin under test

75 wt% of 80% acrylic acid, 54.9 wt% of 48.6% sodium hydroxide, and 56.1 wt% of ion-exchange water were mixed so as to prepare an acrylate solution whose neutralization degree was 80%.

A chamber containing 1023g of the acrylate solution was subject to replacement by nitrogen gas and then 33g of 1% ammonium sulfate was added and mixed. Thus obtained mixture solution was poured into a box-shaped chamber (length: 4cm, width: 20cm, and height: 15cm) (made by SUS, inner side is coated by Teflon) and heated for 30 minutes by using a water bath at  $60^{\circ}\text{C}$ , thereby obtaining a viscous solution in the middle of

polymerization. Thus obtained viscous solution was put into a drum drier whose surface temperature was 130°C, thereby completing polymerization of the viscous solution and drying the viscous solution at the same time. Thus obtained resin having a flake shape was pulverized by pin mill and classified, so that powdery water absorbent resin having 16 to 145 mesh was obtained. Note that water content of the powdery water absorbent resin was 8.8%.

Examples 1 to 7 and comparative examples 1 to 3

The obtained powdery water absorbent resin was processed using a predetermined amount of a process liquid whose composition is illustrated in the Table. Namely, the process liquid illustrated in the Table was added to the powdery water absorbent resin while the process liquid was stirred at high speed. After stirring for two or three minutes, the resin was dried by a dryer so that percentage of water content of the resin is approximately 7%.

The aluminum hydroxide gel was prepared by aluminum chloride hexahydrate and sodium aluminate (example 1 and comparative examples 1 and 2) and was prepared by aluminum chloride hexahydrate and sodium hydroxide (examples 2 to 7). Further, in the comparative examples, a process liquid having no cross-linking agent (comparative example 1), a process liquid having no polyvalent alcohol (comparative example 2), and a process

liquid having no aluminum compound (comparative example 3) were used.

Compositions of the process liquids, amounts thereof to be used, and characteristics of the obtained water absorbent resin are illustrated in the Table.

[Table]

	Process Liquid					
	Water	Aluminum Chloride Hexahydrate	Sodium Aluminate	20% Sodium Hydroxide	Kind and Amount of Polyvalent Alcohol	Kind and Amount of Cross-linking Agent
Example 1	85	8	8	—	PEC-2000 15	EGDGE 0.3
Example 2	59	8	—	20	1.3-BD 10	EGDGE 0.3
Example 3	61	8	—	18	2-M-2.4-PD 10	EGDGE 0.3
Example 4	25	4	—	9	1.3-BD 10	EGDGE 0.2
Example 5	85	16.4	—	43	2-M-2.4-PD 15	EGDGE 1.0
Example 6	85	8	—	20	PEC-2000 15	EGDGE 2.5
Example 7	85	8	—	18	1.5-PD 15	PGPGE 0.5

Example 8	52	8	—	20	1.3-BD 20	EGDGE 1.5
Comparative Example 1	85	8	8	—	PEC-2000 15	—
Comparative Example 2	85	8	8	—	—	EGDGE 0.3
Comparative Example 3	85	—	—	—	PEC-2000 15	EGDGE 0.3

	Used amount of process liquid with respect to 100 wt% of water absorbent resin (wt%)	Absorption Amount (times)			Gel Strength
		Elapsed Time			
		3min.	10min.	60min.	(inch)
Example 1	50	47	56	59	20/16
Example 2	47	42	51	55	24/16
Example 3	47	48	59	60	16/16
Example 4	23	51	67	69	10/16
Example 5	60	50	58	62	24/16
Example 6	50	41	49	52	24/16
Example 7	50	45	53	55	22/16
Example 8	47	38	44	48	8/16
Comparative Example 1	50	48	61	61	<3/16

Comparative Example 2	Aggregation occurred in processing
Comparative Example 3	Aggregation occurred in processing

In the column of "Kind and Amount of Polyvalent Alcohol", PEG-2000 means polyethylene glycol whose molecular weight is 2000, 1.3-BD means 1.3-butanediol, 2-M-2.4-PD means 2-methyl-2.4-pentanediol, 1.5-PD means 1.5-pentanediol.

In the column of "Kind and Amount of Cross-linking Agent", EGDGE means ethyleneglycol diglycidylether, and PGPGE means polyglycerin polyglycidylether.

As illustrated in the Table, the powdery water absorbent resin having been processed by the process liquid having no cross-linking agent had small gel strength. Further, the powdery water absorbent resin having been processed by the process liquid having no polyvalent alcohol or no aluminum compound aggregated and became a block in the process, so that it was difficult not only to process evenly but also to measure absorption amount and gel strength.

On the other hand, each of the water absorbent resin having been processed by the process liquids of the examples 1 to 7 had high absorption amount and gel strength. Further, in the a process step with the process liquids, the water absorbent resin of the examples did not aggregate and was capable of being cross-linked evenly. Therefore, it was found that it is possible to produce the water absorbent resin efficiently.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-56707

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月3日

C 08 F 8/44

MHV

7311-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 昭62-213753

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 磯 見 浩 一 奈良県大和高田市幸町7-12-102

⑲ 出 願 人 積水化成工業株式会社 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地

⑳ 代 理 人 弁理士 亀井 弘勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 多価アルコールおよび水の存在下に、カルボキシル基またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤を用いて処理することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

2. 吸水性樹脂が、ポリアクリル酸系吸水性樹脂である上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。

3. ポリアクリル酸系吸水性樹脂が、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸アルカリ金属塩のモノマー単位を有する重合体である上記特許請求の範囲第2項記載の吸水性樹脂の製造方法。

4. アルミニウム化合物が、水酸化アルミニウムである上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。

5. 水酸化アルミニウムが、アルミニウム塩とアルミン酸塩、またはアルミニウム塩とアルカル金属水酸化物との反応により生成する水酸化アルミニウムゲルである上記特許請求の範囲第4項記載の吸水性樹脂の製造方法。

6. 架橋剤が、エポキシ化合物である上記特許請求の範囲第1項記載の吸水性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は吸水性樹脂の製造方法に関し、より詳細には、吸水特性およびゲル強度に優れる吸水性樹脂を効率的に製造することができる吸水性樹脂の製造方法に関する。

<従来技術及び発明が解決しようとする問題点>  
近年、衛生用品、医薬、化粧品、農業、食品、

## 特開昭64-56707(2)

土木建築、家庭用品等の分野で、吸水材および保水材として、水分を高度に吸収できる吸水性樹脂が利用されている。このような吸水性樹脂としては、架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリビニルアルコール、架橋型ポリアクリル酸およびその塩、セルロース-アクリル酸グラフト共重合体およびその塩、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物等が知られている。また、吸水後のゲル強度および保水性を高めるため、アクリル酸やアクリル酸アルカリ金属塩と、上記モノマーと共重合性を有する架橋性モノマーとを共重合することによりゲル強度の大きな吸水性樹脂を製造する試みがある。しかしながら、反応系のpH等によっても、上記各アクリル酸系モノマーと架橋性モノマーとの反応性比が変動したりするため、共重合性に問題がある。また、均一な組成および架橋密度を有する吸水性樹脂を得たり、残留モノマー濃度を低下させるには、反応系の温度やpH等の調整を厳密に行なわなければならない、生産性を高めることが困難である。また、上記のように

して得られた含水ゲルを乾燥、粉碎して粉末状の吸水性樹脂を製造する場合、含水ゲルが親水性、保水性に富み、かつ架橋しているため、水分の脱離が容易でなく、乾燥工程において多大の熱量を必要とし経済的でない。さらには、上記の方法によると、架橋性モノマーの架橋度により吸水性樹脂のゲル強度が規定されるため、ゲル強度の小さな樹脂が得られた場合、吸水性樹脂のゲル強度および保水性を高めることが困難である。

また、上記酸系吸水性樹脂は、吸水速度を高めるため、通常粉末の形態で使用されるものの、吸水時に粉末の凝集（ママコ現象）が発生して水との接触面積が小さくなり吸水性樹脂本来の吸水性能力を発揮できないという問題がある。

上記の問題を解決するため、粉末状ポリアクリル酸系吸水性樹脂を、水とメタノール等の親水性有機溶媒との混合溶媒に分散し、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の架橋剤で架橋する方法（特開昭57-44827号公報参照）や、カルボキシ基を有する粉末状吸水性樹脂を多価グリシジル

エーテル化合物等の架橋剤で架橋した吸水性樹脂が知られている（特開昭59-189103号公報参照）。

しかしながら、前者の方法によれば、メタノール等の有機溶媒を多量に使用するため、架橋処理後、多量の溶媒を除去するという不経済な工程を経るものであり、また有機溶媒を使用する関係上、工業的に安全に製造し難くコスト高となる。

また、後者の吸水性樹脂は、少量の架橋剤を粉末状吸水性樹脂等に直接添加しているため、前記架橋剤を粉末状吸水性樹脂の表面全体に均一に分布させることが困難であり、局部的に架橋過多あるいは架橋不足の部分が生じると共に、吸水過程でママコ現象が生じ易く、十分な吸水特性を示さないという問題がある。

また、吸水性能を高めると共に、経日変化や繰返し使用による吸水特性等の変化を小さくするため、カルボキシ基を有する吸水性樹脂の含水物を、ポリグリシジルエーテル化合物で架橋する方法が知られている（特開昭62-50305号公報参照）。

しかしながら、上記の方法によると吸水性樹脂

の水分含有量を特定の範囲に調整する必要があるだけでなく、特定量の水分を樹脂に均一に含有させることが工業的に困難である。また、吸水性樹脂が含水しているため、架橋工程において、吸水性樹脂の凝集物であるダマが発生し易く、均一に架橋処理することができないだけでなく、吸水性樹脂を収率よく得ることが困難である。また、水分含有量を特定の範囲に調整するため、有機溶媒を用いる逆相懸濁重合法を採用する必要があるだけでなく、用いた有機溶媒を除去する必要があり、経済的でないという問題がある。

## ＜発明の目的＞

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、低級アルコール等の有機溶媒を使用することなく、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマにならず均一に架橋処理することができると共に、吸水特性等が十分でない吸水性樹脂であっても、吸水速度、吸水量等の吸水特性、吸水後のゲル強度、保水性等に優れかつ使用時にママコ現象を生じない吸水性樹脂を効率的かつ安価に製造

## 特開昭64-56707(3)

できる吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

<問題を解決するための手段>

上記の問題点を解決するため、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤を用いて処理することを特徴とするものである。そして上記の処理後、残余の水分を加熱等の手段により除去し、粉末の形状にて好適に使用される。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される吸水性樹脂としては、カルボキシ基および/またはカルボキシレート基を有する重合体であればよく、例えば、澱粉-アクリルニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、カルボキシメチルセルロース、イソブチレン-無

水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物、またはこれら重合体の架橋物等が例示される。上記吸水性樹脂のうち、特に、主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体からなるポリアクリル酸系吸水性樹脂が好ましい。

上記の主鎖に少なくともアクリル酸またはアクリル酸塩のモノマー単位を有する重合体または共重合体からなるポリアクリル酸系重合体としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、アクリル酸-アクリル酸塩の共重合体等が挙げられる。上記アクリル酸塩およびポリアクリル酸塩の塩部分としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、トリエチルアミン塩、ピリジン塩等の有機塩基塩が例示できる。

これらの重合体は、必要に応じて、親水性等の特性を改質するために、アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等との共重合体であってもよい。また、

上記の重合体は、架橋したものが好ましく、架橋物の製造に際しては公知の架橋手段が採用できる。例えば、N-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーと共に共重合した自己架橋型重合体の加熱による自己架橋とか、過硫酸カリウム等の酸化性を有する触媒を用いるとか、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート等の2個以上の重合性不飽和結合を有する架橋剤を重合の際に添加することにより行われる。上記重合体は、通常アクリル酸および/またはアクリル酸塩の水溶液に、必要に応じて他の共重合モノマーおよび上記の架橋剤を添加した後、重合させることにより製造され、重合後乾燥するとブロック状になるので、粉砕機により適当な粒徑に粉砕される。粒徑としては、タイラー(Tyler)標準篩において、好ましくは5~400メッシュ、さらに好ましくは10~200メッシュのものが使用される。なお、乳化重合または懸濁重合によると小さな球状のものが得られるが、さらに粉砕してもよい。

本発明で使用される多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール(例えば、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等)、ペンタンジオール(例えば、1,5-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール等)、ヘキサジオール(例えば、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール等)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール(例えば、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール等)、トリエタノールアミン等のトリオール類；ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール類；グルコース、フラノース等のペンタオール類；ソルビット、マンニット等のヘキサオール類；ショ糖等のオクタオール類；上記化合物の低級アルキレンオキシド



## 特開昭64-56707(4)

付加物：低級アルキレンオキシドの共重合体等が例示される。これらの多価アルコール類は2種類以上を混合して用いてもよい。

上記低級アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド（以下、EOと記す）、プロピレンオキシド（以下、POと記す）、ブチレンオキシド等の炭素数2～4のアルキレンオキシドが挙げられ、これら低級アルキレンオキシドが付加した多価アルコール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール【平均分子量（以下、MWと記す）：200、300、400、600、1000、2000、6000等】、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール【MW：200、400、1000、2000、4000等】、グリセリン-EO付加物【MW：400、600、1000、3000、4000等】、グリセリン-PO付加物【MW：400、600、1000、3000、4000等】、グリセリン-EO（50）/PO（50）

た化合物を意味する。

上記の多価アルコールにおいて、好ましいものとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビット、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン-EO付加物、グリセリン-PO付加物、ペンタエリスリトール-EO付加物、ペンタエリスリトール-PO付加物、ソルビット-EO付加物等が挙げられ、さらに好ましくは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールが挙げられる。

上記の多価アルコールの添加量は、吸水性樹脂に対して、0.01～50重量%であり、好ましくは0.1～20重量%の範囲であり、さらに好ましくは1～10重量%の範囲である。0.01

ランダム付加物【MW：2600等】、グリセリン-PO（80）-EO（20）ブロック付加物【MW：3000等】、トリメチロールプロパン-EO付加物、トリメチロールプロパン-PO付加物、ペンタエリスリトール-EO付加物、ペンタエリスリトール-PO付加物、ソルビット-EO付加物等が例示される。低級アルキレンオキシドの共重合体としては、ランダム共重合体およびブロック共重合体が含まれ、例えば、ポリプロピレングリコールのEO付加物【MW：2400、3100、4000等】が例示できる。

なお、上記化合物中、例えば、グリセリン-EO（50）/PO（50）ランダム付加物とは、EO50重量%およびPO50重量%の混合物（重量%はいずれも全アルキレンオキシド基準）とグリセリンとを反応させてランダムに付加させた化合物を意味し、グリセリン-PO（80）-EO（20）ブロック付加物とは、グリセリンにPO80重量%を付加し次いでEO20重量%（いずれの重量%も前記と同じ意味）を付加させ

重量%未満では添加効果がみられず、また50重量%を越えると吸水能力の低下または粉末の流動性の低下等が生じ好ましくない。

なお、上記多価アルコール類において、低級アルキレンオキシドが付加していない化合物を用いて得られた吸水性樹脂は、吸水前の粉末状吸水性樹脂の流動性が極めて良好である。

また上記多価アルコールと共に用いられる水は特に限定されず、例えば、イオン交換水、蒸留水、水道水等が使用でき、使用される水の量は、アルミニウム化合物を溶解または分散させるに足りる量またはそれ以上であればよく、通常、アルミニウム化合物に対して、1～10倍量（重量）、好ましくは1～8倍量（重量）、さらに好ましくは2～6倍量（重量）程度用いられる。

また、アルミニウム化合物としては、吸水性樹脂のカルボキシ基またはカルボキシレート基と反応し得るアルミニウム化合物であればよく、これらアルミニウム化合物は該吸水性樹脂の表面の架橋剤として作用する。上記アルミニウム化合物と

## 特開昭64-56707 (5)

しては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、りん酸アルミニウム、酢酸アルミニウム等のアルミニウム塩；水酸化アルミニウム；アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム-第3級-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド等が挙げられ、2種以上を混合して用いてもよい。中でも水酸化アルミニウムゾル、特に、沈澱直後の水酸化アルミニウムゲルの状態で架橋反応に使用すると、反応性が高く、吸水性をさほど損なうことなくゲル強度を上げることができ、また不要な残留物を生ずることがない。上記ゾル、ゲルの状態は水の存在下でアルミニウム塩とアルミン酸塩またはアルミニウム塩とアルカリ金属水酸化物との反応で好適に得られる。

上記アルミニウム化合物は、吸水性樹脂に対して0.1～40重量%、好ましくは0.2～20重量%、さらに好ましくは0.25～10重量%添加される。添加量が0.1重量%未満では架橋が不十分でママコ現象等の防止が図れず、また添

シ化合物等が例示される。上記架橋剤のうち、反応性等の点から、エポキシ化合物が好ましい。

上記架橋剤は、所望する吸水特性、ゲル強度等に応じて適宜量使用されるが、吸水性樹脂100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部使用される。架橋剤の量が0.01重量部未満では架橋による効果が顕著に現れないばかりか、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状の塊となり、均一に処理することが困難となる。また、10重量部を越えると架橋密度が大きくなり吸水倍率が低下する。

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基および/またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を、該吸水性樹脂と反応し得るアルミニウム化合物および該吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤とにより処理することにより行われる。より具体的には、例えば、多価アルコールおよび水の存在下に、粉末化された前記吸水性樹脂と前記のアルミニウム化合物および架橋剤と

加量が40重量%を越えると表面の架橋が過度となり吸水量が低下する。

また、吸水性樹脂と反応し得る2以上の官能基を有する架橋剤は、吸水性樹脂のカルボキシ基および/またはカルボキシレート基と反応し得るものであればよい。上記架橋剤としては、グルタルアルデヒド、グリオキサール等のアルデヒド化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のハロエポキシ化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のエポキ

を混合し乾燥することによりなされ、例えば、混合機に上記の樹脂を加え、攪拌しながら、所望量の多価アルコールとアルミニウム化合物と架橋剤とを水に溶解または分散させた液を添加またはスプレーし、充分に混合した後、乾燥器で乾燥することにより吸水性樹脂が製造される。また、多価アルコール、アルミニウム化合物および架橋剤の水溶液または分散液を各々調製し、これらを該樹脂に同時に、または多価アルコール液、アルミニウム化合物液および架橋剤液を通宜の順序で添加する方法であってもよい。

上記混合手段は、特に限定されず、ナウターミキサー、リボンブレンダー、コニカルブレンダー、ヘンシェルミキサー、ライカイ器等の慣用の混合機が使用できる。

上記の処理がされた後、残余の水分は加熱乾燥等の手段により除去されるが、高沸点成分である多価アルコールは吸水性樹脂に残存する。

上記の工程において、アルミニウム化合物の架橋反応温度は特に限定されないが、通常、室温か

ら100℃で、好ましくは室温から60℃で行われ、反応時間は1～120分、好ましくは2～30分である。また、前記架橋剤による吸水性樹脂の架橋は、架橋剤の種類、所望する吸水特性およびゲル強度等に応じて、適宜の温度で行なうことができるが、通常、アルデヒド化合物の場合は50～250℃で、好ましくは70～200℃、イソシアネート化合物の場合は0～200℃で、好ましくは室温～150℃、ハロエポキシ化合物の場合は30～200℃で、好ましくは50～150℃で、エポキシ化合物の場合は50～250℃で、好ましくは70～200℃の温度で行なわれる。

また、乾燥は慣用の乾燥器、例えば、熱風循環乾燥器、減圧乾燥器等を用い、室温～150℃で、好ましくは70～120℃にて行われる。なお、前記架橋反応に適した温度で上記乾燥工程と架橋工程とを同時に行なってもよい。さらに、混合時の流動性、架橋特性等を改良するために、塩化カルシウム、硝酸亜鉛等を添加してもよい。

なお、架橋剤を用いることなく、多価アルコー

特にゲル強度および保水性に優れる吸水性樹脂を製造することができる。

なお、本発明において使用される処理液の調製法のうち好ましい実施態様は、以下の通りである。

(A) アルミニウム化合物として、塩化アルミニウムとアルミン酸アルカリ金属塩、例えば、アルミン酸ナトリウムを用いる場合

(1) 水に所定量の塩化アルミニウム・6水塩を攪拌しながら添加し溶解させる。

(2) 次に、攪拌しながら所定量のアルミン酸ナトリウムを徐々に添加する。

(3) 直ちに白濁し水酸化アルミニウムが生成し、一旦は粘度が非常に上昇し流動性を失うが、攪拌を継続すると再び流動性をもち粘稠な液となる。通常、20分以上攪拌するのが好ましい。

(4) この液に所定量の多価アルコールおよび架橋剤を添加し、攪拌して均一な液とすることにより、処理液が調整される。なお、多価アルコールおよび架橋剤は、当初の水に添加しておいてもよい。

(B) アルミニウム化合物として、塩化アルミニ

ウムと水の存在下に、上記アルミニウム化合物にて処理すると、吸水速度、吸水量等の吸水特性に優れる吸水性樹脂が得られるものの、得られた吸水性樹脂は吸水後のゲル強度および保水性が未だ十分でない。また、多価アルコールやアルミニウム化合物の不存在下に架橋剤を用いて架橋処理すると、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になり、均一に架橋処理することが困難である。これに対して、多価アルコールと水の存在下に、アルミニウム化合物および架橋剤を用いて吸水性樹脂を処理することにより、架橋処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になることがなく、均一に架橋処理することができ、吸水速度、吸水量等の吸水特性、吸水前の流動性等に優れるだけでなく、特にゲル強度および保水性に優れる吸水性樹脂を製造することができる。また、吸水性樹脂に予め架橋構造を導入することなく、上記処理により事後的に架橋構造を導入することができるので、ゲル強度等が十分でない吸水性樹脂であっても、上記処理に付すことにより、上記特性、

ウムとアルカリ金属水酸化物、例えば、水酸化ナトリウムを用いる場合

(1) 水に所定量の水酸化ナトリウムを溶解させる。

(2) 次に、攪拌しながら所定量の塩化アルミニウム・6水塩を徐々に添加する。

(3) 以下、上記(A)の(3)および(4)と同様に処理する。

このようにして調整された処理液は、該処理液100重量部に対して、粉末状吸水性樹脂100～750重量部、好ましくは150～500重量部の割合で使用するのが好ましい。また、上記の処理液は、静置すると水酸化アルミニウムが沈降し分離するので、使用時には攪拌し分散させた状態で使用するのが好ましい。

本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は粉末状で使われ、その粒子径は、タイラー標準篩において5～500メッシュ程度、好ましくは10～200メッシュである。又、必要に応じて、微粉末シリカ、滑石等の流動性補助剤、増量剤、酸化防止剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、着色剤、消

## 特開昭64-56707(7)

臭剤などの添加剤を含有させて使用してもよい。

#### <発明の作用及び効果>

以上のように、本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、多価アルコールと水の存在下に、カルボキシ基および／またはカルボキシレート基を有する粉末状吸水性樹脂を処理するので、処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状にならず、均一に架橋処理することができ、優れた吸水性能を有する吸水性樹脂を製造することができる。より詳細には、本発明の方法により得られた吸水性樹脂は、例えば、水のみならず塩類を含有する溶液、例えば尿、血液等の人体排出液等に対しても高い吸水量および吸水速度を示し、速やかに尿、血液等を吸収することができる。また、吸水後のゲル強度が著しく高いので安定した形状で水分を保持でき、保水性に優れる。さらに吸水時にマコ現象を起すことがないので、吸水速度を著しく速めることができる。しかも、ゲル強度等の特性が十分でない吸水性樹脂であっても、上記処理に付すことにより、ゲル強度を著しく高めることができ

る。

また、本発明の吸水性樹脂の製造方法によれば、吸水性能等に優れた吸水性樹脂を効率的かつ安価に製造することができる。すなわち、本発明の製造方法によれば、架橋工程にアルコール等の有機溶媒を多量に使用せず、溶媒の回収工程等を必要とせず、多価アルコールと水の存在下に、アルミニウム化合物および架橋剤を用いて架橋することにより、性能が十分でない吸水性樹脂であってもゲル強度等を高めることができるので、吸水性樹脂を構成する重合体の製造に際しては、生産性を高める製造方法が採用できるだけでなく、架橋処理工程でダマを生じることなく均一に架橋処理することができ、コストの低減が図れ、簡便な操作で安全かつ工業的に吸水性樹脂を製造することができる。

上記のような利点を有するので、本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は種々の用途に利用でき、吸水量および吸水速度が高く、吸水後の保水性およびゲル強度に優れるので、例えば、紙おむ

つ、生理ナプキン、生理タンポン、紙タオル等の衛生材料、湿布剤の保水材等の医療品材料、種子の発芽助剤、土壌の保水材等の農業用材料、内装材の結露防止材等の建築用材料、化粧品、香料などの保水材等の化粧品用材料等に利用することができる。

#### <実施例>

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%は特に明示のない限り重量%を示す。

また、吸水性樹脂の性能試験は次の方法により行なった。

##### a) 吸水量の測定

ひだ折りした市販のコーヒーフィルタに試料(Xg)を入れ、0.9%食塩水に一定時間浸漬した後、コーヒーフィルタを含めて重量(Yg)を測定する。一方、予め、吸水したコーヒーフィルタ自体の重量(Zg)を測定しておき、下記の式から吸水量(倍)を求めた。

$$\text{吸水量(倍)} = (Y - Z) / X$$

##### b) ゲル強度の測定

200mlのビーカーに0.9%食塩水97.5gを加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、吸水性樹脂2.5gを添加してゲル化させる。生成したゲルを24時間放置した後、直径3/16インチから直径が1/16インチずつ大きくなったJIS規格玉軸受用鋼球を順次ゲル表面に載せ、ゲル内に沈降するまで継続する。但し、沈降しなかった鋼球は除去してから次の鋼球を載せる。このようにして、沈降しなかった鋼球の最大直径をもってゲル強度とした。

##### 供試吸水性樹脂の調製

80%アクリル酸75重量部、48.6%水酸化ナトリウム54.9重量部およびイオン交換水56.1重量部を混合して中和度80%のアクリル酸塩水溶液を調製した。

上記アクリル酸塩水溶液1023gが収容された容器を空容器置換した後、1%過硫酸アンモニウム33gを添加し混合した。得られた混合液を、

## 特開昭64-56707(8)

縦4cm、横20cm、高さ15cmの箱型容器(SUS製、内面テフロンコート)に注入し、60℃のウォーターバスを用いて30分間加熱することにより、重合途中の粘糊液を得ると共に、得られた粘糊液を表面温度130℃のドラムドライアへ投入することにより重合の完結と乾燥とを同時に行なった。得られたフレーク状の樹脂をピンミルで粉砕した後、分級し、16~145メッシュの粉末状吸水性樹脂を得た。なお、粉末状吸水性樹脂の含水量は8.8%であった。

実施例1~7および比較例1~3

得られた粉末状吸水性樹脂を、表に示す組成を有する処理液を所定量用い処理した。すなわち、粉末状吸水性樹脂に対して、表に示される処理液を高速攪拌しながら添加し、2~3分間攪拌後、樹脂を乾燥器にて含水率が約7%になるまで乾燥した。

なお、上記処理液において、水酸化アルミニウムゲルは、塩化アルミニウム・6水塩とアルミン酸ナトリウムとで調製したもの(実施例1および

比較例1、2)と、塩化アルミニウム・6水塩と水酸化ナトリウムとで調製したもの(実施例2~7)とを用いた。また比較例においては、架橋剤を含まない処理液(比較例1)、多価アルコールを含まない処理液(比較例2)およびアルミニウム化合物を含まない処理液(比較例3)を用いた。

処理液の組成とその使用量および得られた吸水性樹脂の特性を表に示す。

(以下、余白)

表

	処 理 液 の 処 方						吸水性樹脂100 重量部に に対する処理液使用量 (重量部)	吸水量 (倍)			ゲル強度 (インチ)
	水	塩化アルミニ ウム・6水塩	アルミン酸 ナトリウム	20%水酸化 ナトリウム	多価アルコール の種類と使用量	架橋剤の種 類と使用量		経過時間			
								3分	10分	60分	
実施例1	85	8	8	-	PEG-2000 15	EGDGE 0.3	50	47	56	59	20/16
実施例2	59	8	-	20	1,3-BD 10	EGDGE 0.3	47	42	51	55	24/16
実施例3	61	8	-	18	2-M-2,4- PD 10	EGDGE 0.3	47	48	59	60	16/16
実施例4	25	4	-	9	1,3-BD 10	EGDGE 0.2	23	51	67	69	10/16
実施例5	85	16.4	-	43	2-M-2,4- PD 15	EGDGE 1.0	60	50	58	62	24/16
実施例6	85	8	-	20	PEG-2000 15	EGDGE 2.5	50	41	49	52	24/16
実施例7	85	8	-	18	1,5-PD 15	PGPGE 0.5	50	45	53	55	22/16
実施例8	52	8	-	20	1,3-BD 20	EGDGE 1.5	47	38	44	48	8/16
比較例1	85	8	8	-	PEG-2000 15	-	50	48	61	61	<3/16
比較例2	85	8	8	-	-	EGDGE 0.3	処理時に凝集物であるダマが発生				
比較例3	85	-	-	-	PEG-2000 15	EGDGE 0.3	処理時に凝集物であるダマが発生				

多価アルコールの種類と使用量の間中、PEG-2000は分子量2000のポリエチレングリコール、1,3-BDは1,3-ブタンジオール、2-M-2,4-PDは2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,5-PDは1,5-ペンタンジオールを示す。

架橋剤の種類と使用量の間中、EGDGEはエチレングリコールジグリシジルエーテル、PGPGEはポリグリセリンポリグリシジルエーテルを示す。

特開昭64-56707(9)

表に示されるように、架橋剤を含まない処理液で処理したものは、ゲル強度が小さいものであった。また、多価アルコールやアルミニウム化合物を含まない処理液で処理したものは、処理時に粉末状吸水性樹脂が凝集してダマ状になり、均一に処理することができないだけでなく、吸水量およびゲル強度を測定することが困難であった。

これに対して、実施例1～7の処理液で処理した吸水性樹脂は、いずれも吸水量およびゲル強度が大きいものであった。また、処理液による処理工程において、実施例のものは、いずれも粉末状吸水性樹脂が凝集することなく、均一に架橋処理することができ、効率的に吸水性樹脂を製造し得ることが判明した。

特許出願人 積水化成工業株式会社

代理人 弁理士 亀 井 弘 勝



(ほか1名)